Ueber die Einwirkung von Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid auf primäre aliphatische Amine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Edgar Mentzel
aus Charlottenburg.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1903.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

Bei der Einwirkung von Aminen auf Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid stellte A. Michaelis Verbindungen her, bei denen die Reste PCl_2, $POCl_2$ und $PSCl_2$ an Stickstoff gebunden sind und bezeichnete dieselben als N-Chlorphosphine, N-Oxychlorphosphine und N-Sulfochlorphosphine zum Unterschiede von den wirklichen Chlor-, Oxychlor- und Sulfochlorphosphinen, bei denen die eben genannten Reste an Kohlenstoff gebunden sind. Die auf diese Weise erhaltenen Verbindungen sind teils flüssige, teils feste, krystallinische Körper, von denen einzelne durch einen aromatischen, stark an Kampfer oder Pfeffer erinnernden Geruch ausgezeichnet sind.

Wählt man willkürlich das Phosphoroxychlorid heraus, so kann ein Ersatz der Chloratome durch Aminreste in demselben ganz oder nur teilweise stattfinden. Im Wesentlichen ist jedoch der Ersatz der Chloratome abhängig von dem Charakter der Amine, der bei den aromatischen und aliphatischen, den primären und sekundären ein verschiedener ist. Ausserdem kommen jedoch die molekularen Mengenverhältnisse in-

betracht, und man erhält, wie aus nachstehender Gleichung ersichtlich ist, z. B. bei der Einwirkung von zwei, vier oder sechs Molekülen Isobutylamin auf ein Molekül Phosphoroxychlorid, abgesehen von einigen Nebenprodukten, eine primäre, sekundäre oder eine tertiäre Verbindung:

I. $POCl_3 + 2C_4H_9 . NH_2$
$= POCl_2 (NH . C_4H_9) + C_4H_9 . NH_2 . HCl$

II. $POCl_3 + 4C_4H_9 . NH_2$
$= POCl (NH . C_4H_9)_2 + 2C_4H_9 . NH_2 . HCl$

III. $POCl_3 + 6C_4H_9 . NH_2$
$= PO (NH . C_4H_9)_3 + 3C_4H_9 . NH_2 . HCl.$

Eine tertiäre Verbindung des Phosphoroxychlorides, in der sämtliche drei Chloratome durch drei einatomige aromatische Aminreste ersetzt sind — das Phosphorsäureanilid — wurde bereits im Jahre 1857 von Schiff[1] dargestellt. A. Michaelis und von Soden[2] modifizierten 1885 die Darstellungsweise dieser Verbindung und erhielten durch mehrmaliges Umkrystallisieren farblose, stark lichtbrechende Krystalle des rhombischen Systems.

Das Phosphorsäuretoluidid $(PO (NH . C_6H_4 . CH_3)_3$ und das Tripiperidinphosphinoxyd $PO (NC_5H_{10})_3$ wurde von A. Michaelis in Gemeinschaft mit Werner[3] und Rudert[4] dargestellt, mit der erstgenannten

1) Ann, 101, 303.
2) Ann. 229, 335.
3) Ber. XXVIII, 1017.
4) Rudert, Inaug.-Diss. Rostock 1892.

Verbindung ist das von Schroembgens[1] erhaltene Tribenzylaminphosphinoxyd $PO(NH.CH_2.C_6H_5)_3$ isomer.

Eine tertiäre Verbindung des Phosphoroxychlorides mit rein aliphatischen Aminresten — das Diäthylamin-N-Phosphinoxyd — wurde von A. Michaelis und Werner bei der Einwirkung von Diäthylamin auf Phosphoroxychlorid erhalten.

Von den sekundären aromatischen N-Oxychlorphosphinen, in denen zwei Chloratome des Phosphoroxychlorides durch zwei einatomige Aminreste ersetzt sind, nahm man an, dass sie sich mit Wassser zersetzen. Bei dieser Folgerung konnte das von A. Michaelis und v. Soden[2] dargestellte Dianilido-N-Oxychlorphosphin $POCl(NH.C_6H_5)_2$ und das von Rudert[3] erhaltene Diortho-Toluidooxychlorphosphin, wie das Di-para-Toluidooxychlorphosphin

$$PO\,Cl(NH.C_6H_4.CH_3)_2$$

in reinem Zustande nicht isoliert werden, bis A Michaelis und Schulze[4] zeigten, dass grade diese sekundären Verbindungen äusserst beständig sind und selbst durch kochendes Wasser nicht zersetzt werden.

Von primären aromatischen N-Oxychlorphosphinen mit sekundären Aminen, in denen ein Chloratom des Phosphoroxychlorids durch eine einatomige sekundäre aromatische Amingruppe substituiert ist, sind z. B. die

---

1) Schroembgens, Inaug.-Diss. Rostock 1900.
2) Ann. 229, 335.
3) Rudert, Inaug.-Diss. Rostock 1892.
4) Ber. XXVII, 2574.

Einwirkungsprodukte des Diphenylamin[1] und des Methylanilin[2] auf Phosphoroxychlorid bekannt.

Primäre aromatische N-Oxychlorphosphine mit primären Aminen wurden von A. Michaelis und Schulze[3] bei der Einwirkung von einem Molekül Phosphoroxychlorid auf ein Molekül salzsaures Anilin oder salzsaures para- und ortho- Toluidin dargestellt:

$$C_6H_5 . NH_2 . HCl + POCl_3 = C_6H_5 . NH . POCl_2 + 2HCl.$$

In der aliphatischen Reihe erhielt Gmeiner[4] mit in Äther gelösten sekundären Aminen primäre aliphatische N-Oxychlorphosphine. Es sind an der Luft beständige Körper von aromatischem, an Kampfer oder an Pfeffer erinnerndem Geruche.

In analoger Weise stellte Ratzlaff[5] mit Äthylamin und Propylamin das primäre Äthylamin-N-Oxychlorphosphin und das primäre Propylamin-N-Oxychlorphosphin dar, während in der aromatisch-aliphatischen Reihe durch die Versuche von Schroembgens ein primäres N-Oxychlorphosphin von der Zusammensetzung:

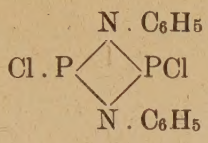
$$C_6H_5 . CH_2 . NH . POCl_2$$ bekannt ist.

An Phosphorazoverbindungen in der aromatischen Reihe, bei denen nach einer früheren Annahme Stickstoff und Phosphor doppelt gebunden waren, weil in ihnen

---

1) Ber. XXVIII, 613.
2) Danziger, Inaug.-Diss. Ber. 1897.
3) Ber. XXVII, 2754.
4) Gmeiner, Inaug.-Diss. Rostock 1896.
5) Ratzlaff, Inaug.-Diss. Rostock 1901.

zwei Chloratome des Phosphortrichlorids, des Phosphoroxychlorids, resp. des Phosphorsulfochlorids durch einen zweiatomigen Aminrest ersetzt sind, denen jedoch sämtlich nach neueren Untersuchungen die doppelte Molekulargrösse



zukommt ist vor Allem das bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Anilinchlorhydrat von A. Michaelis und Schröter[1] erhaltene Phosphazobenzolchlorid $C_6H_5 - N = P Cl$ und das aus diesem bei weiterer Einwirkung von Anilin dargestellte Phosphazobenzolanilid $C_6H_5 - N = P - NH . C_6H_5$ zu erwähnen. Später erhielt Nathanson[2] in analoger Weise aus salzsaurem Anilin und Phosphoroxychlorid das Oxyphosphorazobenzolchlorid

$$C_6H_5 - N = PO Cl$$

und A. Michaelis und Kärsten[3] aus Anilinchlorhydrat (2 Mol.) durch vierundzwanzigstündiges Erhitzen mit zwei Molekülen Phosphorsulfochlorid auf 130° C. in einem Kolben mit Rückflusskühler das Sulfophosphazobenzolchlorid $C_6H_5 N = PS Cl$.

Das dem Phosphazobenzolanilid entsprechende Oxyphosphazobenzolanilid wurde von A. Michaelis und Silberstein[4] durch Einwirkung von zwei Mole-

1) Ber. XXVII. 481.
2) Nathanson, Inaug.-Diss. Rostock 1897.
3) Ber. XXVIII, 1237.
4) Ber. XXIX, 716.

külen salzsaurem Anilin auf ein Molekül Phosphoroxychlorid gewonnen:

$$2C_6H_5.NH_2.HCl + POCl_3 =$$
$$C_6H_5.N:PO.NH.C_6H_5 + 5HCl.$$

Bei der Einwirkung von aromatischen Aminen auf Phosphorsulfochlorid entsteht stets die tertiäre Verbindung, d. h. sämtliche drei Chloratome des Phosphorsulfochlorids werden durch drei einatomige Aminreste ersetzt. Infolgedessen erhielten auch Schiff[1] und später Chevrier,[2] die als die Ersten ein aromatisches Amin, speziell Anilin auf Phosphorsulfochlorid einwirken liessen, das Sulfotriphenylphosphamid SP $(NH.C_6H_5)_3$. Es gelang jedoch beiden nicht, diese Verbindung vollkommen rein darzustellen, dieselbe wurde erst einige Zeit später von A. Knop[3] in analysenreinem Zustande erhalten.

Rudert[4] stellte, an diese Versuche anschliessend, die ortho- und para-Toluidinverbindung her.

Um so interessanter war daher die Entdeckung von Hülsberg, dass bei der Einwirkung von sekundären aliphatischen Aminen auf Phosphorsulfochlorid nur ein Chloratom des Phosphorsulfochlorids durch einen Aminrest ersetzt wird und somit stets primäre Verbindungen entstehen. Auf die primären Verbindungen liess er die berechnete Menge des betreffenden Amins einwirken, erhitzte das Gemisch vierundzwanzig Stunden im Ölbade auf 100°—130° C.

1) Ann. 101, 320.
2) Zeitschr. f. Chemie 11, 539.
3) Knop. Inaug.-Diss. Giessen 1888.
4) Ber. XXVI- 569 und 572.

und gelangte so zu den sekundären und tertiären Verbindungen, in denen zwei resp. drei Chloratome des Phosphorsulfochlorids durch Aminreste ersetzt sind. Mit Ausnahme des krysallisierenden Diisobutyl-N-Sulfochlorphosphins sind sämtliche auf diese Weise dargestellten Verbindungen stark lichtbrechende Flüssigkeiten mit einem Geruch nach Kampfer und Knoblauch. Sie lassen sich unter vermindertem Drucke destillieren und sind mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig.

F. Müller[1] liess primäre aliphatische Amine und zwar speziell Äthylamin und Isobutylamin in ätherischer Lösung auf Phosphorsulfochlorid einwirken. Die beiden Chloratome der erhaltenen primären N-Sulfochlorphosphine tauschte er gegen Alkoholreste und Reste von Aminen der aromatischen Reihe, sowie gegen die des Phenylhydrazins und Piperidins aus und stellte ausserdem an tertiären Verbindungen das Äthylamin-N-Phosphinsulfid und das Isobutylamin-N-Phosphinsulfid dar.

Schalhorn[2] substituierte ein Chloratom des Phosphortrichlorids durch einen einatomigen sekundären aliphatischen Aminrest. Er erhielt mit Ausnahme des bei gewöhnlicher Temperatur festen, jedoch schon durch die Handwärme schmelzenden Diisolutylamin-N-Chlorphosphins lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, die bereits durch geringe Feuchtigkeitsmengen äusserst leicht zersetzt werden.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis untersuchte ich das Verhalten des

1) Müller, Inaug.-Diss. Rostock 1901.
2) Schalhorn, Inaug.-Diss. Rostock 1899.

Phosphortrichlorids gegen primäre aliphatische Amine, sowie die Einwirkung des Phosphoroxychlorids und des Phosphorsulfochlorids auf die salzsauren Salze der primären aliphatischen Amine.

Überschüssiges Phosphortrichlorid wirkt auf primäre aliphatische Amine stets unter Bildung primärer Verbindungen ein, in denen ein Chloratom des Phosphortrichlorids durch einen einatomigen aliphatischen Aminrest ersetzt ist. Die primären aliphatischen N-Chlorphosphine sind wasserhelle Flüssigkeiten von angenehmem, ausgesprochen aromatischen Geruche, die gegen kaltes Wasser verhältnismässig beständig sind und sich beim Erhitzen mit Wasser zersetzen. Eine sekundäre oder eine tertiäre Verbindung des Phosphortrichlorids durch Ersatz von zwei resp. von allen drei Chloratomen mit rein aliphatischen primären Aminresten zu erhalten, ist mir nicht gelungen, da die gewonnenen wasserhellen Flüssigkeiten sich ständig bei der Destillation im Vakuum zersetzten und somit das sie verunreinigende salzsaure Salz aus ihnen nicht zu beseitigen war. — Auch gab die Einwirkung von Schwefel auf das primäre Propylamin-N-Chlorphosphin nur eine geringe Ausbeute an Propylamin-N-Sulfochlorphosphin. — Dagegen lieferte die Einwirkung von zwei Molekülen Phosphoroxychlorid auf ein Molekül der absolut trocknen, salzsauren Salze der primären aliphatischen Amine fast quantitative Ausbeuten an primären aliphatischen N-Oxychlorphosphinen, in denen ein Chloratom des Phosphoroxychlorids durch einen Aminrest substituiert ist. Es sind wasserhelle Flüssigkeiten von etwas stechendem Geruche, die gegen kaltes Wasser ver-

hältnismässig beständig sind und sich beim Erhitzen mit Wasser zersetzen. Im Vakuum sind sie sämtlich unzersetzt destillierbar. Die beiden Chloratome sind äusserst leicht gegen die Reste des Phenylhydrazins, sowie gegen Reste aromatischer Amine auszutauschen. Die dargestellten Derivate der primären aliphatischen N-Oxychlorphosphine sind schön krystallisierende Verbindungen.

Das sekundäre Propylamin-N-Oxychlorphosphin, wie das sekundäre Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin wurde bereits von Ratzlaff[1] bei der Einwirkung von $3^1/_2$ Mol. Amin auf 1 Mol. Phosphoroxychlorid in ätherischer Lösung erhalten. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz wird jedoch beim Hinzutropfen von zwei Mol. Amin in ätherischer Lösung zu 1 Mol. des primären N-Oxychlorphosphins bedeutend verbessert. Tertiäre Verbindungen, in denen sämtliche drei Chloratome des Phosphoroxychlorids durch drei Isobutylaminreste ersetzt sind, waren bis jetzt nicht bekannt. Diese tertiären Körper geben beim Erhitzen $^1/_3$ des in ihnen enthaltenen Aminrestes als freies Amin ab. Es entstehen die Oxyphosphazoderivate, die sich von den bekannten Phosphazo- und Oxyphosphazoderivaten der aromatischen Reihe durch ihre leichte Löslichkeit in erwärmtem Chloroform unterscheiden, mit ihnen jedoch den hohen Schmelzpunkt gemeinsam haben. Die Zersetzung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$(C_4H_9 . NH)_3 PO = (C_4H_9 N) PO (NH . C_4H_9) + 2C_4H_9 . NH_2.$$

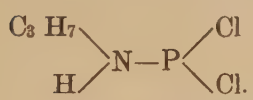
1) Ratzlaff, Inaug.-Diss. Rostock 1901.

Die primären aliphatischen N-Sulfochlorphosphine, in denen ein Chloratom des Phosphorsulfochlorids durch einen einatomigen primären Aminrest ersetzt ist, werden in analoger Weise beim Erhitzen von zwei Molekülen Phosphorsulfochlorid mit einem Molekül der salzsauren Salze der primären aliphatischen Amine erhalten. Es sind stark lichtbrechende Flüssigkeiten von kampferartigem Geruche, die sich mit Wasserdampf unzersetzt übertreiben lassen und sich bei der Destillation im Vakuum durch ihren konstanten Siedepunkt auszeichnen. Die tertiären Verbindungen sind mit Ausnahme des Amylamin - N - Phosphinsulfids schön krystallisierende Körper. Aus dem Isobutylamin - N - Phosphinsulfid spaltete sich durch vorsichtiges Erhitzen ganz analog dem Verhalten des Phosphinoxyds, $^1/_3$ des in ihm enthaltenen Aminrestes als freies Amin ab, indem das schön krystallisierende Isobutylsulfophosphazoisobutylamin entstand. Es löst sich, analog den bekannten Sulfophosphazoderivaten der aromatischen Reihe, leicht in erwärmtem Chloroform und zeichnet sich, wie diese, durch ihren relativ hohen Schmelzpunkt aus.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Propylamin.

Propylamin N-chlorphosphin.



Phosphortrichlorid und Propylamin wirken bei gewöhnlicher Temperatur derartig heftig auf einander ein, dass bei Anwendung grösserer Mengen unter Feuererscheinung eine totale Zersetzung stattfindet. Infolgedessen ist vor Allem für eine gute Kühlung, wie für die Verdünnung beider Verbindungen, zu der sich b sonders wasserfreier Petroläther eignet, zu sorgen. Der Zusatz an Petroläther beeinträchtigt die Ausbeute an Propylamin N-chlorphosphin allerdings in erheblichem Masse.

Demzufolge lässt man zwei Moleküle (11,8 g) Propylamin, verdünnt mit 22 g wasserfreiem Petroläther unter starker Abkühlung aus einem Scheidetrichter zu etwas mehr als einem Molekül (berechnet 13,7 g, angewandt 15 g) Phosphortrichlorid in 40 g Petroläther

hinzutropfen. Unter Erwärmung beginnt schon nach den ersten Tropfen die Ausscheidung von salzsaurem Amin, die sich während der Einwirkung derartig steigert, dass das Reaktionsprodukt eine breiige Konsistenz annimmt und daher des Öfteren zur Vervollständigung der Reaktion mit einem Glasstabe durchzukneten ist. Das gut verschlossene Reaktionsgemisch lässt man längere Zeit stehen, filtriert die petrolätherische Lösung ab und wäscht das salzsaure Salz wiederholt mit wasserfreiem Petroläther gründlich aus. Aus den gesammelten Filtraten scheidet sich beim Schütteln mit kleinen Glasstäbchen etwa mit in Lösung gegangenes salzsaures Amin aus; nachdem dieses entfernt ist wird der Petroläther im Ölbade langsam abdestilliert. Bei der Destillation geht zugleich der grösste Teil des im Überschuss angewandten Phosphortrichlorids mit in die Vorlage über. Im Kolben bleibt eine dicke wasserhelle Flüssigkeit zurück, die im luftverdünnten Raume unter Anwendung einer Kapillare bei sorgsamer Kühlung destilliert wird. Das im Anfange der Destillation noch etwa unverändert übergehende Phosphortrichlorid wird entfernt, worauf langsam aber konstant eine klare, wasserhelle Flüssigkeit überdestilliert, die bei wiederholter Destillation unter einem Drucke von 10 mm den Siedepunkt 97° C (Ölbad 123° C.) zeigt. Im Kolben hinterbleibt eine braune zähe Masse.

Die Analyse der Flüssigkeit ergab folgende Werte:

Verbrennung:

0,1211 g Substanz lieferten 0,0991 g CO_2 und 0,0574 g H_2O.

Stickstoffbestimmung

nach der Methode von Kjeldahl durch Zerstören der Substanz mit konz. Schwefelsäure und Quecksilberoxyd ausgeführt:

0,2560 g Substanz ergab 0,0217 g N.

Chlorbestimmung:

0,7446 g Substanz ergaben 1,3280 g Ag Cl.

Phosphorbestimmung:

0,9520 g Substanz lieferten 0,6560 g $Mg_2 P_2 O_7$

Berechnet:	Gefunden:
C = 22,50 %	22,31 %
H = 5,00 „	5,26 „
N = 8,75 „	8,47 „
Cl = 44,37 „	44,14 „
P = 19,37 „	19,23 „

Das Propylamin N-chlorphosphin ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem, ausgesprochen aromatischen Geruche. Es mischt sich leicht und klar mit Äther, Alkohol, Benzol. Gegen kaltes Wasser ist die Verbindung verhältnismässig beständig, beim Erwärmen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

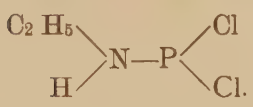
Der Versuch durch Erhitzen der Verbindung im Einschmelzrohr bei den verschiedensten Temperaturen (110° C., 130° C., 150° C.) Salzsäure abzuspalten um so zu einem Chlorid $C_3 H_7 N : PCl$ zu gelangen führte nicht zum Ziele, bei noch höherer Temperatur verkohlte die Verbinduug. Die Salzsäureabspaltung wird ebenfalls nicht im Ölbade durch zwei- bis vierstündiges Erhitzen in einem Kolben mit Steigerohr erreicht. Aus dem braunen Rückstande, konnte abgesehen von einigen

Zersetzungsprodukten, nur das Propylamin N-chlorphosphin wieder unverändert herausdestilliert werden.

Die S hwefelanlagerung ergibt mit 5 g Propylamin N-chlorphosphin und 1 g Schwefel ausgeführt (berechnet 0,9 g) im Einschmelzrohr bei einer Temperatur von 130° C. — 150° C. eine schwarze, eigenartig nach Kampfer riechende Masse, die, mit Wasserdampf destilliert, nur eine geringe Ausbeute an Propylamin N-Sulfochlorphosphin liefert.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Äthylamin.

Äthylamin N-chlorphosphin.



Zu etwas mehr als einem Molekül Phosphortrichlorid (berechnet 13,7 g, angewandt 15 g) in 40 g wasserfreiem Petroläther lässt man unter sorgsamer Kühlung zwei Moleküle Äthylamin (9 g) in 32 g wasserfreiem Petroläther hinzutropfen. Unbedingt erforderlich ist es, die Lösung des Äthylamins in Petroläther infolge des niedrig liegenden Siedepunktes des Äthylamins (18° C.) ebenfalls gut zu kühlen. Im Verlaufe der Reaktion scheidet sich das als Nebenprodukt gebildete salzsaure Äthylamin in bedeutender Menge ab. Nach längerem Stehen wird gelinde erwärmt, der Petroläther abfiltriert und das salzsaure Salz gründlich mit wasserfreiem Petroläther nachgewaschen. Aus

dem vom salzsauren Äthylamin befreiten Filtrate wird der Petroläther auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand, eine wasserhelle, klare Flüssigkeit, bei sorgsamer Kühlung der Destillation im Vakuum unterworfen. Da etwa noch vorhandenes Phosphortrichlorid bei 11 mm Druck bereits bei einer Temperatur von 20° C.—30° C. in die Vorlage übergeht, so ist das bei einer wiederholten Destillation bei 11 mm Druck und 92° C. (Ölbad 114° C.) destillierende Äthylamin N-Chlorphosphin bereits bei der ersten Destillation analysenrein. Im Fraktionskolben hinterblieb eine braune, zähe Masse.

Das Äthylamin N-Chlorphosphin ist eine wasserhelle, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die sich auch bei gewöhnlichem Drucke bei einer Temperatur von 222° C.—225° C. destillieren lässt. Die Verbindung ist gegen kaltes Wasser ziemlich beständig, beim Erhitzen mit Wasser tritt Zersetzung ein. Sie ist leicht und klar mischbar mit Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform.

Chlorbestimmung:

I. 0,1903 g Substanz ergaben 0,3736 g Ag Cl.
II. 0,1888 g Substanz lieferten 0,3718 g Ag Cl.

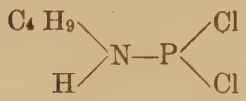
Phosphorbestimmung.

0,1850 g Substanz ergaben 0,1396 g $Mg_2 P_2 O_7$

Berechnet	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 48,63 %	48,56 %	48,71 %
P = 21,23 „	21,07 %.	

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Isobutylamin.

Isobutylamin N-Chlorphosphin.



15 g Phosphortrichlorid verdünnt man mit 40 g wasserfreiem Petroläther und lässt unter guter Kühlung 15 g Isobutylamin in 22 g wasserfreiem Petroläther hinzutropfen. Das sich alsbald abscheidende salzsaure Isobutylamin verleiht dem Reaktionsprodukte eine breiige Konsistenz. Es wird in gleicher Weise, wie bei der analogen Propyl- und Äthylverbindung mit wasserfreiem Petroläther ausgewaschen und gereinigt. Aus dem Rückstande, einer dicken, gelblichen Flüssigkeit, wird durch wiederholte Destillation im Vakuum bei einem Drucke von 10 mm und einem Siedepunkte von 101° C. (Ölbad 135° C.) das Isobutylamin N-Chlorphosphin als wasserhelle, aromatisch riechende Flüssigkeit erhalten. Es mischt sich leicht und klar mit Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und ist gegen kaltes Wasser verhältnismässig beständig; beim Erwärmen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

Chlorbestimmung:

I. 0,2206 g Substanz lieferten 0,3630 g Ag Cl.

II. 0,2050 g Substanz ergaben 0,3368 g Ag Cl.

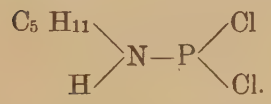
Phosphorbestimmung:

0,2371 g Substanz ergaben 0,1492 g $Mg_2 P_2 O_7$

Berechnet	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 40,80 %	40,70 %	40,65 %
P = 17,81 „	17,60 %	

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Amylamin.

Amylamin N-Chlorphosphin.



Unter guter Kühlung tropft man allmählich zwei Moleküle Amylamin (17,4 g) in 40 g wasserfreien Petroläther zu einem Molekül (berechnet 13,7 g, angewandt 15 g) Phosphortrichlorid in 22 g wasserfreien Petroläther hinzu, schüttelt das Reaktionsprodukt wie lerholt kräftig durch und lässt es zwei Stunden stehen. Der Petroläther wird abfiltriert und das mit in Lösung gegangene salzsaure Amylamin nach bekannter Methode entfernt. Bei der Destillation auf dem Wasserbade bleibt eine klare, wasserhelle Flüssigkeit zurück, die im Vakuum wiederholt destilliert wird.

Das Amylamin N-Chlorphosphin destilliert bei einem Drucke von 8 mm und einer Temperatur von 101° C. (Ölbad 143° C.), bei gewöhnlichem Drucke bei 228° C.—230° C. Gegen kaltes Wasser ist die Verbindung entschieden beständiger, als die niederen Homologen; beim Erhitzen mit Wasser tritt auch hier

Zersetzung ein. Sie mischt sich leicht und klar mit Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol.

Chlorbestimmung:

0,2172 g Substanz lieferten 0,3309 g Ag Cl.

Phosphorbestimmung:

0,2150 g Substanz ergaben 0,1256 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Berechnet	Gefunden:
Cl = 37,76 %	37,68 %
P = 16,48 „	16,31 „

Versuche zur Darstellung des sekundären Isobutylamin-N-monochlorphosphins und des tertiären Isobutyl-N-phosphins.

Um die sekundäre Verbindung zu erhalten, liess ich $3^1/_2$ Moleküle Isobutylamin (25,6 g) in 50 g wasserfreien Petroläther unter sorgsamer Kühlung zu einem Molekül Phosphortrichlorid (13,7 g) in 54 g wasserfreiem Petroläther langsam hinzutropfen Nach beendeter Einwirkung wurde das Reaktionsprodukt in einem Kolben mit Rückflusskühler zwei Stunden in einem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten der Petroläther abfiltriert und das salzsaure Isobutylamin mit wasserfreiem Petroläther ausgewaschen. Durch häufiges Schütteln mit kleinen Glasstäbchen wurde etwa mit in Lösung gegangenes salzsaures Salz entfernt und der Petroläther abdestilliert. Es resultierte eine klare, dicke, wasserhelle Flüssigkeit, die sich selbst bei wiederholten Versuchen bei Vermeidung jedes Feuchtigkeits-

zutrittes nicht destellieren liess, sondern ständig bei einem Drucke von 8 mm und einer Temperatur von 60° C. zersetzte. Eine Chlorbestimmung gab folgenden Wert:

Chlorbestimmung:

0,1906 g Substanz ergaben 0,1130 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 16,66 %	14,66 %.

In analoger Weise lässt sich auch die tertiäre Verbindung bei der Einwirkung von sechs Molekülen Isobutylamin (berechnet 43,8 g, angewandt 45 g) auf ein Molekül Phosphortrichlorid in geeigneter Verdünnug mit wasserfreiem Petroläther nicht erhalten. Es restiert auch hier eine dicke wasserhelle Flüssigkeit, die sich auch bei 10 mm Druck und einer Temperatur von 65° C. allmählich zersetzt.

Es ist wohl anzunehmen, dass sich sowohl das sekundäre Isobutylamin-N-monochlorphosphin, wie das tertiäre Isobutylamin - N - phosphin gebildet haben. Sie sind jedoch bei ihrer leichten Zersetzbarkeit, selbst bei nur gelinder Erwärmung, durch eine Destillation im Vakuum analysenrein nicht zu erhalten.

Die Phosphorbestimmung der tertiären Verbindung ergab folgendes Resultat.

Phosphorbestimmung:

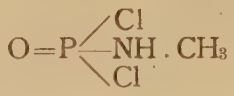
I. 0,4204 g Substanz lieferten 0,1942 g $Mg_2 P_2 O_7$.

II. 0,4374 g Substanz ergaben 0,2048 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
P = 14.10 %	12,9 %	13,07 %

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaures Methylamin.

Methylamin-N-Oxychlorphosphin.



13,5 g absolut trockenes salzsaures Methylamin werden in einem Kolben mit Rückflusskühler mit 61,5 g Phosphoroxychlorid zwölf Stunden auf einem Asbestdrahtnetze mit einer Bunsenflamme ziemlich lebhaft erhitzt. Das Reaktionsprodukt, eine klare etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit, wird mit Hilfe eines kleinen Kühlers mit freier Flamme im Vakuum destilliert. Das überschüssige Phorphoroxychlorid geht unter einem Drucke von 33 mm bereits bei einer Temperatur von 30° C.—40° C. in die Vorlage über, so dass das bei einer wiederholten Destillation unter einem Drucke von 27 mm und einer Temperatur von 132° C. konstant übergehende Methylamin-N-Oxychlorphosphin bereits bei der ersten Destillation analysenrein ist. Im Fraktionskolben bleibt nur ein unbedeutender Rückstand an harzigen Produkten zurück.

Das nach der Gleichung

$$CH_3 . NH_2 . HCl + PO Cl_3 = CH_3 . NH . PO Cl_2 + 2HCl$$

erhaltene Methylamin-N-Oxychlorphosphin ist eine klare, wasserhelle Flüssigkeit von etwas stechendem Geruche, die sich mit kaltem Wasser in kurzer Zeit mit grosser Heftigkeit unter bedeutender Wärmeentwickelung

zersetzt. Es ist leicht und klar löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig.

Chlorbestimmung.

0,2013 g Substanz ergaben 0,3889 g Ag Cl.

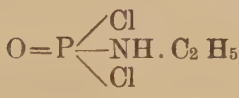
Phosphorbestimmung:

0,2194 g Substanz lieferten 0,1630 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 47,97 %	47,79 %
P = 20,94 „	20,74 „

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaures Äthylamin.

Äthylamin-N-Oxychlorphosphin.



16,3 g salzsaures Äthylamin trocknet man gründlich in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade und erhitzt es alsdann mit 61,5 g Phosphoroxychlorid zehn Stunden in einem Kolben mit Rückflusskühler. Nach mehrstündigem lebhaften Sieden verschwindet allmählich das salzsaure Salz, und es bleibt eine klare, wasserhelle, etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück, die durch Glaswolle gegossen wird. Bei der Destillation der Flüssigkeit im Vakuum sammelt sich bald das überschüssige Phosphoroxychlorid in der Vorlage, und es destilliert bei stärkerem Erhitzen das Äthylamin - N - Oxychlorphosphin, das, unter einem

Drucke von 22 mm den konstanten Siedepunkt von 140° C. zeigt. Die Ausbeute an Äthylamin-N-Oxychlorphosphin ist fast quantitativ.

Farblose, klare, wasserhelle Flüssigkeit, die sich mit kaltem Wasser nicht so energisch, wie die entsprechende Methylverbindung zersetzt. Beim Erhitzen mit Wasser wird sie fast vollständig in salzsaures und phosphorsaures Amin zerlegt. Die Verbindung ist löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und in Eisessig.

Chlorbestimmung:

0,2062 g Substanz ergaben 0,3956 g Ag Cl.

Phosphorbestimmung:

0,3173 g Substanz lieferten 0,2141 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Berechnet	Gefunden:
Cl = 43,82 %	44,08 %
P = 19,13 „	18,86 „

Einwirkung von Anilin auf Äthylamin-N-Oxychlorphosphin.

$$O = P\begin{cases} NH \cdot C_6 H_5 \\ NH \cdot C_2 H_5 \\ NH \cdot C_6 H_5 \end{cases}$$

Vier Moleküle (11,16 g) frisch destilliertes Anilin werden mit 10 g wasserfreiem Äther verdünnt und unter guter Kühlung zu einem Molekül (4,86 g) Äthylamin-N-Oxychlorphosphin in 30 g wasserfreiem Äther hinzugetropft. Das Reaktionsprodukt wird eine Stunde am Rückflusskühler erwärmt, der Äther alsdann abdestilliert und die zurückbleibende, etwas rötlich gefärbte Masse in einem Mörser zerrieben. Das in ihr

enthaltene salzsaure Salz wird mit lauwarmem Wasser gründlich ausgewaschen und der chlorfreie Rückstand aus heissem Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkte (147 ° C.) wiederholt umkrystallisiert.

Das Ätylamindianilin-N-Phosphinoxyd kristallisiert in rein weissen, seideglänzenden in Wasser unlöslichen Nadelbüscheln. Es ist leicht löslich in Eisessig und in absolutem Alkohol, schwer löslich in verdünntem Alkohol. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist es selbst beim Erwärmen verhältnismässig beständig.

Stickstoffbestimmung.

0,0702 g Substanz lieferten bei 766 mm Druck und 17 ° C. 9,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,27 %	15,33 %.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Äthylamin-N-Oxychlorphosphin.

$$O = P\begin{cases} NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_2H_5 \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

Ein kleines Kölbchen mit 4,86 g Äthylamin-N-Oxychlorphosphin in 30 g wasserfreiem Äther setzt man in eine Kältemischung und giesst 12,96 g frisch destilliertes Phenylhydrazin unter raschem Umschwenken hinzu. Die Reaktion tritt unter bedeutender Wärmeentwickelung fast momentan ein, und die Mischung erstarrt zu einer festen, etwas gelblich gefärbten Masse. Ohne genügende Kühlung findet unter knatterndem Geräusch Zersetzung statt. Das Reaktionprodukt wird

mit lauwarmem Wasser in einer Reibschale solange ausgewaschen bis es völlig frei von Chlor ist und alsdann aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 153° C.

Das Äthylamindiphenylhydrazin - N - Phosphinoxyd krystallisiert in weissen Drusen, die sich unter dem Einfluss der Luft gelblich färben Es ist leicht löslich in Chloroform, absolutem Alkohol, Eisessig, unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünntem Alkohol.

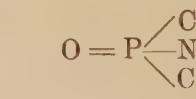
Stickstoffbestimmung.

0,0849 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 761 mm und einer Temperatur von 22° C. gleich 16,9 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 22,83 %	22,82 %.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaures Propylamin.

Propylamin-N-Oxychlorphosphin.



In einem Kolben mit Rückflusskühler werden 19 g salzsaures Propylamin mit 61,5 g Phosphoroxychlorid acht Stunden lebhaft erhitzt. Schon nach zweistündigem Erhitzen erhält man eine klare Flüssigkeit, und scheint somit die Reaktion beendet zu sein. Beim Abkühlen jedoch krystallisiert das salzsaure Propyl-

amin zum grössten Teil wieder unverändert aus. Das endgültige Reaktionsprodukt ist eine klare, etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit, die, durch Glaswolle gegossen, mit genügender Kühlung im Vakuum destilliert wird. Sobald das überschüssige Phosphoroxychlorid abdestilliert ist, geht konstant eine wasserhelle Flüssigkeit in die Vorlage über, die bei wiederholter Destillation den konstanten Siedepunkt von 146° C. unter einem Drucke von 16 mm zeigt. Im Fraktionskolben bleibt nur ein unbedeutender Rückstand an harzigen Zersetzungsprodukten.

Das Propylamin - N - Oxychlorphosphin ist eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit von etwas stechendem Geruche, die gegen kaltes Wasser ziemlich beständig ist, sich beim Erhitzen mit Wasser jedoch zersetzt. Sie ist leicht und klar löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

Chlorbestimmung:

0,2328 g Substanz ergaben 0,3783 g Ag Cl.

Phosphorbestimmung:

0,3003 g Substanz lieferten 0,1910 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Berechnet	Gefunden:
Cl = 40,34 %	40,20 %
P = 17,61 „	17,76 „

Einwirkung von Anilin auf Propylamin-N-Oxychlorphosphin.

$$O = P\begin{cases} NH \cdot C_6 H_5 \\ NH \cdot C_3 H_7 \\ NH \cdot C_6 H_5 \end{cases}$$

In ganz analoger Weise, wie auf das Äthylamin-N-Oxychlorphosphin vollzieht sich die Einwirkung von

Anilin auf das Propylamin-N-Oxychlorphosphin, wenn man 11,16 g zweimal fraktioniertes Anilin unter guter Kühlung zu 5,28 g Propylamin-N-Oxychlorphosphin in 40 g wasserfreien Äther giesst und das Kölbchen auf dem Wasserbade eine Stunde am Rückflusskühler erwärmt. Der Inhalt erstarrt alsbald zu einer festen, etwas rötlich gefärbten Masse, die in einem Mörser mit lauwarmem Wasser zur Entfernung des salzsauren Salzes gründlich ausgewaschen wird. Den chlorfreien Rückstand wäscht man mehrere Male mit stark verdünnter Salzsäure auf einem Saugtrichter aus und krystallisiert ihn wiederholt aus 96 % Alkohol um. Die rein weissen Nädelchen werden auf Thontellern in einem Exsikkator getrocknet, da sie sich an der Luft leicht rötlich färben. Schmelzpunkt 146° C.

Das Propylamindianilin-N-Phosphinoxyd krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Form reinweisser kleiner Nädelchen, aus absolutem Alkohol in asbestartigen Nadeln, die in Alkohol und in Eisessig leicht löslich sind, unlöslich in Wasser. Von verdünnten Säuren und Alkalien werden sie kaum angegriffen.

Stickstoffbestimmung:

0,1000 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 758 mm und einer Temperatur von 15° C. gleich 12,3 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,53 %	14,37 %.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Propylamin-N-Oxychlorphosphin.

$$O = P\begin{cases} NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ -NH \cdot C_3H_7 \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

Wie bei der Darstellung des Äthylamindiphenylhydrazin-N-Phosphinoxydes wird auch hier eine Lösung von 5,28 g Propylamin-N-Oxychlorphosphin in 40 g wasserfreien Äther in eine Kältemischung gesetzt und unter raschem Umschwenken 12,96 g frisch destilliertes Phenylhydrazin hinzugegossen. Trotz der bedeutenden Abkühlung ist die Wärmeentwickelung noch so beträchtlich, dass der Äther vollkommen verdunstet. Es bildet sich momentan eine gelbliche zähe Masse, die in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt wird. Nach gründlichem Auswaschen mit lauwarmem Wasser hat der chlorfreie Rückstand noch eine zähe Konsistenz, so dass er wiederholt aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisiert werden muss. Schmelzpnnkt 151° C.

Das Propylamindiphenylhydrazin - N - Phosphinoxyd krystallisiert in weissen, an der Luft sich gelblich färbenden Drusen. Sie sind unlöslich in Wasser, lösen sich schwer in verdünntem Alkohol und in Äther Von Chloroform, absolutem Alkohol und Eisessig werden sie leicht gelöst.

Stickstoffbestimmung.

0,1102 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 765 mm und einer Temperatur von 19° C. gleich 21,1 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 21,94 %	22,16 %.

Propylamin-N-Phosphinoxyd.

$$O = P(NH \cdot C_3H_7)(NH \cdot C_3H_7)(NH \cdot C_3H_7)$$

In 30 g wasserfreiem Äther werden etwas mehr als sechs Moleküle Propylamin (berechnet 14,16 g, angewandt 15 g) gelöst und unter starker Abkühlung zu einem Molekül Phosphoroxychlorid (6,12 g) in 40 g wasserfreiem Äther langsam hinzugetropft. Das Reaktionsprodukt wird im Wasserbade eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser gründlich ausgeschüttelt, um das salzsaure Propylamin zu entfernen. Das Propylamin-N-Phosphinoxyd schwimmt auf dem Wasser als farbloses Öl. Es wird im Scheidetrichter durch Schütteln mit Äther ausgezogen und der ätherische Auszug zwölf Stunden über Kaliumkarbonat getrocknet, alsdann filtriert und der Äther im Wasserbade abdestilliert.

Das im Kolben zurückbleibende, vollkommen chlorfreie Propylamin-N-Phosphinoxyd ist eine klare, dicke, wasserhelle Flüssigkeit, die sich in Alkohol, Chloroform, Äther und Petroläther leicht löst.

Stickstoffbestimmung.

0,1738 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 759 mm und einer Temperatur von 15° C. gleich 28 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 19,00 %	18,84 %.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaures Isobutylamin.

Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin.

$$O = P\begin{matrix}\diagup Cl \\ -NH.C_4H_9 \\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

Wie bei den niederen Homalogen werden auch hier in einem Kolben mit Rückflusskühler 22 g absolut trockenes salzsaures Isobutylamin mit 61 g Phosphoroxychlorid erhitzt. Der Kolben steht auf einem Asbestdrahtnetze und wird am geeignetsten durch einen gut schliessenden Korkstopfen mit dem Rückflusskühler verbunden. Nach sechsstündigem lebhaften Erhitzen ist die Reaktion beendet. Die erhaltene klare, etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit wird durch Glaswolle gegossen und im Vakuum destilliert. Das Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin siedet, wiederholt destilliert, bei 14 mm Druck und einer Temperatur von 141° C. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz beträgt 28 g.

Das Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin ist eine klare, wasserhelle, etwas stechend riechende Flüssigkeit, ziemlich beständig gegen kaltes Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser wird die Verbindung in salzsaures und in phosphorsaures Amin zerlegt. Leicht und klar löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und in Eisessig.

Chlorbestimmung:

I. 0,2418 g Substanz ergaben 0,3635 g Ag Cl.

II. 0,2018 g Substanz lieferten 0,3037 g Ag Cl.

Phosphorbestimmung.

0,3105 g Substanz lieferten 0,1806 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 37,36 %	37,18 %	37,22 %
P = 16,31 %	16,24 %	

Einwirkung von Anilin auf Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin.

$$O = P\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_4H_9 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

7,6 g Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin werden in 30 g wasserfreiem Äther gelöst und in einem Kölbchen in eine Kältemischung gesetzt. Nach genügender Abkühlung giesst man unter raschem Umschwenken 14,88 g frisch destillirtes Anilin hinzu. Die Reaktion ist noch derart lebhaft, dass der Äther vollkommen verdunstet. Es bildet sich momentan eine feste, etwas rötlich gefärbte Masse, die noch kurze Zeit auf einem Wasserbade erwärmt wird. Das erhaltene Produkt wird zur Entfernung des salzsauren Salzes mit lauwarmem Wasser gründlich ausgewaschen. Etwa anhaftendes Anilin wird durch Nachspülen mit stark verdünnter Salzsäure entfernt. Der Rückstand ist weiss, amorph und vollkommen chlorfrei.

Das Isobutylamindianilin-N-Phosphinoxyd krystallisiert aus verdünntem Alkohol in rein weissen, seideglänzenden Nadelbüscheln. Schmelzpunkt 207° C. Sie sind in absolutem Alkohol und in Eisessig leicht, in verdünntem Alkohol schwer löslich. Unlöslich in

Wasser. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist die Verbindung beständig.

Stickstoffbestimmung:

0,1127 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 765 mm und einer Temperatur von 21° C = 13,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,86 %	13,42 %

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin.

$$O = P\begin{cases} NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_4H_9 \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

Selbst auf stark abgekühltes Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin wirkt Phenylhydrazin noch derart heftig ein, dass unter bedeutender Erwärmung eine totale Zersetzung stattfindet. Infolgedessen ist das Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin (5,07 g) in 40 g wasserfreiem Äther zu lösen und die Lösung in einer Kältemischung gut abzukühlen. Unter raschem Umschwenken giesst man alsdann 12,96 g frisch destilliertes Phenylhydrazin hinzu. Das Reaktionsprodukt ist eine zähe, gelbliche Masse, die auf dem Wasserbade noch kurze Zeit erwärmt wird. Nach gründlichem Auswaschen mit lauwarmem Wasser wird sie aus einem Gemisch von Äther und Alkohol wiederholt umkrystallisiert.

Das Isobutylamindiphenylhydrazin-N-Phosphinoxyd krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weissen, an

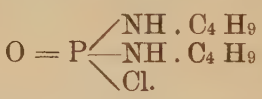
der Luft sich gelb färbenden Krystalldrusen. Schmelzpunkt 141° C. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in verdünntem, leicht löslich in absolutem Alkohol, in Chloroform und in Eisessig.

Stickstoffbestimmung:

0,0914 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 768 mm und einer Temperatur von 21° C = 16,8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 21,02 %	21,15 %

Secundäres Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin.



Etwas weniger als zwei Moleküle Isobutylamin (berechnet 4,38 g, angewandt 4 g) werden in 40 g wasserfreiem Äther gelöst und unter starker Abkühlung zu einem Molekül Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin (5,7 g) in 40 g wasserfreiem Äther langsam hinzugetropft. Das Reaktionsprodukt schüttelt man wiederholt kräftig durch und erhitzt es alsdann im Wasserbade eine Stunde am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten wird der Äther abfiltriert. Auf dem Filter bleiben schöne, seideglänzende Nadeln in erheblicher Menge zurück, die, aus heissem Äther wiederholt umkrystallisiert, bei 86° C schmelzen. Aus dem ätherischen Filtrate wird der Äther abdestilliert und der Rückstand, eine wasserhelle, dicke, ölige Flüssigkeit, mit kaltem Wasser gut durchgeschüttelt. Das als Neben-

produkt gebildete salzsaure Isobutylamin löst sich und das überschüssige Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin wird durch kaltes Wasser langsam zersetzt, während das gegen kaltes Wasser verhältnismässig beständige sekundäre Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin sich in weissen Krystallen am Boden des Gefässes ausscheidet.

Das sekundäre Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin bildet seideglänzende Nadeln, die durch kaltes Wasser nur äusserst langsam zersetzt werden, beim Kochen mit Wasser jedoch sehr bald in salzsaures und phosphorsaures Amin übergeführt werden. Die Verbindung ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Äther, Benzol und Petroläther, aus dem sie beim Erkalten, am besten jedoch aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther, in langen seideglänzenden Nadeln krystallisiert.

Phosphorbestimmung:

0,1912 g Substanz lieferten 0,0906 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 13,71 %	13,23 %

Isobutylamin-N-Phosphinoxyd.

$$O = P(NH . C_4 H_9)_3$$

Unter guter Kühlung tropft man allmählich etwas mehr als sechs Moleküle Isobutylamin (berechnet 17,52 g, angewandt 19 g) in 30 g wasserfreiem Äther zu einem Molekül Phosphoroxychlorid (6,12 g) in 40 g

wasserfreiem Äther; oder man lässt unter derselben Bedingung etwas mehr als vier Moleküle Isobutylamin (11,68 g, angewandt 12,5 g) auf ein Molekül Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin einwirken. Die Reaktionsprodukte werden in einem Kolben mit Rückflusskühler zwei Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt und nach genügender Abkühlung in kaltes Wasser gegossen. Das Isobutylamin-N-Phosphinoxyd schwimmt auf der Oberfläche als farbloses Öl. Es wird in einem Scheidetrichter durch Schütteln mit Äther extrahiert und der ätherische Auszug in einem Kölbchen zwölf Stunden über Kaliumkarbonat getrocknet, alsdann filtriert und der Äther im Wasserbade abdestilliert. Es bleibt eine farblose, dicke, vollkommen chlorfreie Flüssigkeit zurück, die im evakuierten Schwefelsäure-Exsikkator langsam erstarrt.

Das Isobutylamin-N-Phosphinoxyd bildet eine feste, kompakte, farblose Masse von deutlich krystallinischer Struktur. Schmelzpunkt 46° C — 47° C. Sie ist vollkommen beständig gegen kaltes Wasser und löst sich leicht in Chloroform, Äther, Alkohol.

Phosphorbestimmung:

0,3338 g Substanz ergaben 0,1390 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Stickstoffbestimmung:

0,1812 g Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 758 mm und einer Temperatur von 14° C = 25 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
P = 11,78 %	11,65 %
N = 15,96 „	16,19 „.

Isobutyloxyphosphazoisobutylamin.

$$O = P\begin{cases} NH \cdot C_4H_9 \\ N \cdot C_4H_9 \end{cases}$$

In einem Kölbchen erhitzt man mit kleiner, freier Flamme 8 g Isobutylamin-N-Phosphinoxyd. Dasselbe schmilzt alsbald zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei weiterem Erwärmen unter roter oder auch grüner Farbenänderung in eine klare, gelbliche Flüssigkeit übergeht. Dieselbe wird vorsichtig weiter erhitzt bis zur beginnenden Destillation von Isobutylamin, das sich bei genügender Kühlung als farbloses Destillat in der Vorlage ansammelt. Wiederholt destilliert, siedet es bei 68° C. Die Abspaltung von Isobutylamin ist beendet, sobald das Destillat 2,2 g beträgt. Der Rückstand im Kölbchen erstarrt selbst bei nur ungenügender Abkühlung sofort zu einer festen, kompakten Krystallmasse, die, in erwärmtem Chloroform gelöst, beim Verdunsten des Chloroforms in Nädelchen auskrystallisiert. Die Nadeln werden mit kaltem Äther wiederholt abgewaschen und aus erwärmtem Chloroform nochmals umkrystallisiert. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz beträgt 33%.

Das Isobutyloxyphosphazoisobutylamin bildet kleine, weisse Nädelchen, die in erwärmtem Chloroform leicht und in kaltem Chloroform schwer löslich sind. Schmelzpunkt 271° C.

Die Verbindung ist fast unlöslich in kaltem Äther und in Alkohol, schwer löslich in heissem Äther und Petroläther. Sie ist beständig gegen Wasser.

Phosphorbestimmung:

0,1362 g Substanz ergaben 0,0790 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Stickstoffbestimmung:

0,0490 g Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 758 mm und einer Temperatur von 15° C = 6,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
P = 16,31 %	16,19 %
N = 14,73 „	14,78 „

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaures Amylamin.

$$O = P\begin{matrix}Cl\\ \diagup\\ -NH\,.\,C_5\,H_{11}\\ \diagdown\\ Cl\end{matrix}$$

In einem Kolben mit Rückflusskühler erhitzt man auf einem Drahtnetze 24,6 g absolut trockenes salzsaures Amylamin mit 61 g Phosphoroxychlorid. Siedet das Phosphoroxychlorid genügend, so ist nach fünfstündigem Erhitzen die Reaktion beendet, und man erhält eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit. Bei der Destillation im Vakuum bildet das überschüssige Phosphoroxychlorid bei einem Drucke von 17 mm bereits bei einer Temperatur von 30°—35° C. den Vorlauf, während das Amylamin-N-Oxychlorphosphin bei gleichem Drucke erst bei 159° C. in die gewechselte Vorlage übergeht. Im Kolben bleibt nur

ein äusserst geringer Rückstand an harzigen Produkten zurück. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz ist fast quantitativ.

Das Amylamin - N - Oxychlorphosphin bildet eine wasserhelle, ziemlich dicke Flüssigkeit ohne einen ausgesprochen stechenden Geruch. Die Verbindung ist beim Stehen mit kaltem Wasser lange Zeit beständig, beim Erhitzen mit Wasser wird sie, wie die niederen Homologen, in salzsaures und in phosphorsaures Amin zerlegt. Das Amylamin-N-Oxychlorphosphin ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und in Eisessig.

Chlorbestimmung:

0,2430 g Substanz ergaben 0,3405 g Ag Cl.

Phosphorbestimmung:

0,3090 g Substanz lieferten 0,1680 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 34,80 %	34,66 %
P = 15,19 „	15,18 „

Einwirkung von Anilin auf Amylamin-N-Oxychlorphosphin.

$$O = P\begin{cases} NH \cdot C_6 H_5 \\ NH \cdot C_5 H_{11} \\ NH \cdot C_6 H_5 \end{cases}$$

Zu einer gut abgekühlten Lösung von 6,12 g Amylamin-N-Oxychlorphosphin in 40 g wasserfreiem Äther giesst man unter raschem Umschwenken 11,2 g frisch destilliertes Anilin. Es bildet sich momentan unter Verdunstung des Äthers eine schwach rötlich gefärbte Masse, die wiederholt mit lauwarmem Wasser und stark verdünnter Salzsäure ausgewaschen wird.

Der chlorfreie, amorphe, weisse Rückstand wird mehrmals aus verdünntem warmen Alkohol umkrystallisiert.

Das Amylamindianilin-N-Phosphinoxyd bildet rein weisse, an der Luft sich schwach rötlich färbende Nadeln. Schmelzpunkt 117° C. Es ist schwer löslich in verdünntem, leicht löslich in absolutem Alkohol und in Eisessig. Beständig gegen Wasser. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es kaum angegriffen.

Stickstoffbestimmung:

0,1827 g Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 761 mm und einer Temperatur von 18° C. gleich 20 ccm Stickstoff.

Berechnet	Gefunden:
N = 13,24 %	13,20 %.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Amylamin-N-Oxychlorphosphin.

$$O = P\begin{cases} NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_5H_{11} \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

12,96 g frisch destilliertes Phenylhydrazin giesst man unter raschem Umschwenken zu einer gut abgekühlten Lösung von 6,12 g Amylamin-N-Oxychlorphosphin in 40 g wasserfreiem Äther. Der Äther verdunstet durch die entstehende Reaktionswärme, und es bildet sich eine zähe, gelbliche Masse, die zur Beseitigung des entstandenen salzsauren Salzes und des etwa vorhandenen unverändert gebliebenen Phenylhydrazins wiederholt mit warmem Wasser und stark verdünnter Salzsäure ausgewaschen wird. Es resultiert

ein dickes, zähes, chlorfreies Öl, das bei wiederholtem Reiben mit einem scharfen Glasstabe zu einer bröckligen Masse erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wird sie gereinigt.

Das Amylamindiphenylhydrazin - N - Phosphinoxyd krystallisiert in einem Gefilz rein weisser, kleiner Nädelchen, die beim längeren Aufbewahren eine schwach gelbliche Farbe annehmen. Schmelzpunkt 122° C. Es ist unlöslich in Wasser und löst sich schwer in verdünntem, leicht in absolutem Alkohol, Eisessig, Chloroform.

Stickstoffbestimmung:

0,0528 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 762 mm und einer Temperatur von 22° C. gleich 9,4 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,17 %	20,22 %.

Einwirkung von p-Toluidin auf Amylamin-N-Oxychlorphosphin.

$$O = P\begin{cases} NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ NH \cdot C_5H_{11} \\ NH \cdot C_6H_4CH_3 \end{cases}$$

Auf dem Wasserbade werden vier Moleküle p-Toluidin (12,84 g) in einem Kölbchen mit Rückflusskühler mit einer Lösung von einem Molekül Amylamin-N-Oxychlorphosphin (6,12 g) in 60 g wasserfreiem Äther erhitzt. Nach einstündigem Erwärmen ist die Reaktion beendet und der Inhalt des Kölbchens zu einer festen, kompakten Masse erstarrt, aus der das

salzsaure Salz und das etwa unverändert gebliebene p-Toluidin mit warmem Wasser (80° C.) ausgewaschen wird. Der chlorfreie Rückstand wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

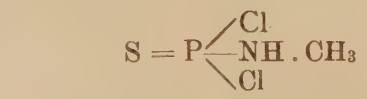
Das Amylamindiparatoluidin - N - Phosphinoxyd scheidet sich aus verdünntem Alkohol als eine weisse, kompakte, sich aus einzelnen Krystallen zusammensetzende Masse aus. Schmelzpunkt 123° C. Es ist vollkommen unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol und in Eisessig. Beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien.

Stickstoffbestimmung:

0,1156 g Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 767 mm und einer Temperatur von 17° C. gleich 16,4 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,17 %	12,26 %.

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf salzsaures Methylamin.



In einem Kölbchen mit Rückflusskühler erhitzt man auf einem Drahtnetze 13,5 g trockenes salzsaures Methylamin mit 68 g Phosphorsulfochlorid. Nach zehnstündigem Erhitzen hat sich bei genügendem Sieden des Phosphorsulfochlorids eine dunkelbraune Flüssigkeit gebildet, aus der sich selbst bei starker Abkühlung

kein salzsaures Methylamin mehr ausscheidat. Um kleine Partikelchen an festen Zersetzungsprodukten zu entfernen, giesst man die braune Lösung durch Glaswolle und destilliert sie alsdann im luftverdünnten Raume. Das überschüssige Phosphorsulfochlorid geht bei genügendem Drucke bereits bei einer Temperatur von 30°—35° C. in die Vorlage über, so dass das bei gleichem Drucke bedeutend höher destillierende Methylamin - N - Sulfochlorphosphin bereits bei der ersten Destillation analysenrein ist. Wiederholt destilliert, siedet es unter einem Drucke von 33 mm bei einer Temperatur von 115° C. Im Fraktionskolben bleibt nur ein unbedeutender Rückstand an harzigen Produkten zurück. Die Ausbeute ist, wie bei den folgenden höheren Homologen, fast quantitativ.

Das nach der Gleichung:

$CH_3 . NH_2 . HCl + PS Cl_3 = CH_3 . NH . PS Cl_2 + 2HCl$

erhaltene Methylamin-N-Sulfochlorphosphin ist ein farbloses Öl von etwas stechendem und schwach nach Kampfer riechendem Geruche, das sich leicht in Äther Petroläther, Alkohol, Benzol und Chloroform löst. Beim Erhitzen mit Natronlauge tritt Spaltung in Methylamin, Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff und Salzsäure nach folgender Gleichung ein:

$$PS Cl_2 (NH . CH_3) + 5Na OH = Na HS + 2Na Cl + Na_2 HPO_4 + NH_2 . CH_3 + H_2 O.$$

Es zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Wasser.

Chlorbestimmung:

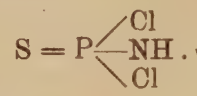
0,3604 g Substanz lieferten 0,6276 g Ag Cl.

Phosphorbestimmung:

0,2526 g Substanz ergaben 0,1700 g $Mg_2 P_2 O_7$

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 43,29 %	43,07 %
P = 18,90 „	18,79 „

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf salzsaures Äthylamin.



16,3 g salzsaures Äthylamin werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade gründlich getrocknet und alsdann in einem Kolben mit Rückflusskühler acht Stunden mit 68 g Phosphorsulfochlorid erhitzt. Das salzsaure Äthylamin verschwindet allmählich, und es bildet sich eine klare, braune Flüssigkeit, aus der beim Abkühlen salzsaures Äthylamin nicht mehr auskrystallisieren darf. Sie wird durch Glaswolle gegossen und im Vakuum destilliert. Das Äthylamin - N - Sulfochlorphosphin destilliert bei der konstanten Temperatur von 115° C. und dem gleichbleibenden Drucke von 20 mm. Bei gewöhnlichem Drucke destilliert es bei einer Temperatur von 226° C. Im Fraktionskolben bleibt nur ein unbedeutender Rückstand an harzigen Produkten.

Das Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin ist eine farblose Flüssigkeit von lauchartigem und schwach an Kampfer erinnerndem Geruche. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Petroläther. Gegen kochendes Wasser ist das Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin ausserordentlich beständig. Es ver-

flüchtet sich mit den entwickelten Wasserdämpfen, so dass es sich glatt im Wasserdampfstrome als farbloses Öl übertreiben lässt. Gegen verdünnte Säuren ist die Verbindung beständig.

Chlorbestimmung:

0,3026 g Substanz lieferten 0,4900 g Ag Cl.

Phosphorbestimmung:

0,3530 g Substanz ergaben 0,2180 g $Mg_2 P_2 O_7$

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 39,88 %	40,05 %
P = 17,41 „	17,24 „

Das Diparatoluidid des Äthylamin-N-Sulfochlorphosphins krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen glänzenden Nädelchen. Schmelzpunkt 144° C.

Einwirkung von Isobutylamin auf Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin.

$$S = P \begin{cases} NH \cdot C_4 H_9 \\ NH \cdot C_2 H_5 \\ NH \cdot C_4 H_9 \end{cases}$$

Man setzt eine Lösung von 5,3 g Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin in 40 g wasserfreiem Äther in eine Kältemischung und giesst nach genügender Abkühlung unter raschem Umschwenken 9 g Isobutylamin im 30 g wasserfreiem Äther hinzu. Durch die entstehende Reaktionswärme verdunstet der Äther, und es bleibt ein Krystallbrei zurück, der mit lauwarmem Wasser wiederholt geschüttelt wird. Das als Nebenprodukt gebildete salzsaure Salz löst sich, und die gemischte tertiäre Verbindung schwimmt als farbloses Öl auf der

Oberfläche des Wassers. Es wird durch Schütteln im Scheidetrichter extrahiert und der ätherische Auszug zwölf Stunden über frisch ausgeglühtem Kaliumkarbonat getrocknet, alsdann filtriert und der Äther im Wasserbade abdestilliert. Es bleibt eine anfangs weiche, später fester werdende chlorfreie Masse zurück, die beim Umkrystallisieren aus Ligroin ringartig angeordnete Blättchen liefert.

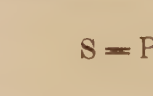
Die Diisobutylverbindung des Äthylamin-N-Sulfochlorphosphins bildet kleine Blättchen. Schmelzpunkt 48,5° C. Dieselben sind unlöslich in Wasser und lösen sich leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, schwerer in Petroläther.

Stickstoffbestimmung:

0,1418 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 761 mm und einer Temperatur von 17° C. gleich 20,4 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,73 %	16,71 %.

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf salzsaures Propylamin.



19 g gut getrocknetes salzsaures Propylamin werden mit 68 g Phosphorsulfochlorid in einem Kolben mit Rückflusskühler erhitzt. Bereits nach zweistündigem Erhitzen scheint die Reaktion beendet zu sein. Beim Abkühlen jedoch krystallisiert das salzsaure Propylamin fast vollständig

wieder aus. Das endgültige Reaktionsprodukt ist eine dunkelbraune Flüssigkeit, die im Vakuum destilliert wird. Sobald das überschüssige Phosphorsulfochlorid entfernt ist, destilliert eine wassercelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die, wiederholt destilliert, den konstanten Siedepunkt von 121° C. unter einem Druck von 17 mm besitzt.

Das Propylamin - N - Sulfochlorphosphin ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von etwas stechendem Geruche, die beim Erwärmen stark nach Kampfer riecht. Es ist unlöslich in Wasser und löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther.

Chlorbestimmung:

0,2482 g Substanz lieferten 0,3690 g Ag Cl.

Phosphorbestimmung;

0,2780 g Substanz ergaben 0,1616 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 36,97 %	36,77 %
P = 16,14 „	16,23 „

Einwirkung von Anilin auf Propylamin-N-Sulfochlorphosphin.

$$S = P \begin{cases} NH \cdot C_6 H_5 \\ NH \cdot C_3 H_7 \\ NH \cdot C_6 H_5 \end{cases}$$

Zu einer Lösung von 5,76 g Propylamin-N-Sulfochlorphosphin in 50 g wasserfreiem Äther giesst man unter raschem Umschwenken 11,2 g frisch destilliertes Anilin und erwärmt die Mischung, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht weiter verändert auf dem

Wassorbade eine halbe Stunde in einem Kolben mit Rückflusskühler. Es bildet sich alsbald eine feste, weisse, kompakte Masse, die nach dem Erkalten mit lauwarmem Wasser und stark verdünnter Salzsäure gründlich ausgewaschen wird. Der absolut chlorfreie Rückstand wird aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Schmelzpunkt 116° C.

Das Propylamindianilin-N-Phosphinsulfid krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schön ausgebildeten Nadeln, die sich strahlenförmig aneinanderlegen. Es ist unlöslich in Wasser und löst sich leicht in absolutem Alkohol, Chloroform, Petroläther.

Stickstoffbestimmung:

0,1141 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 761 mm und einer Temperatur von 22° C. gleich 14,1 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
$N = 13{,}77\ \%$	$14{,}01\ \%$.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Propylamin-N-Sulfochlorphosphin.

$$S = P\begin{cases} NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_3H_7 \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

12,96 g frisch destilliertes Phenylhydrazin giesst man unter raschem Umschwenken zu einer gut gekühlten Lösung von 5,76 g Propylamin-N-Sulfochlorphosphin in 60 g wasserfreien Äther. Durch die entstehende Reaktionswärme verdunstet der Äther, und es bleibt eine weisse, zähe Masse zurück, die beim Auswaschen

mit lauwarmem Wasser amorph und vollkommen chlorfrei wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wird sie gereinigt.

Das Propylamindiphenylhydrazin-N-Phosphinsulfid krystallisiert in asbestartigen Nadeln. Schmelzpunkt 90° C.

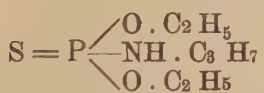
Es ist unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol und Benzol.

Stickstoffbestimmung:

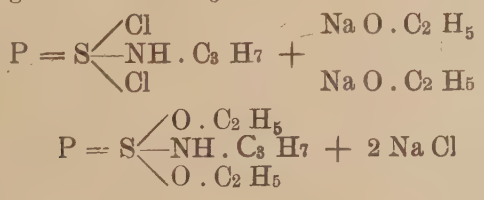
0,0657 g Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 761 mm und einer Temperatur von 22° C = 12,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,89 %	21,06 %

Di-Äthylester des Propylamin-N-Sulfochlorphosphins.



Zu einer alkoholischen Lösung des Propylamin-N-Sulfochlorphosphins setzt man allmählich festes Natriumalkoholat hinzu. Da selbst nur geringe Mengen des letzteren eine stürmische Reaktion hervorrufen, so ist die alkoholische Lösung gut abzukühlen. Mit dem Zusatz des Natriumalkoholats geht die Bildung des Esters bei gleichzeitiger Abscheidung von Chlornatrium nach folgender Gleichung vor sich:



Ist alkalische Reaktion eingetreten, so wird das Reaktionsprodukt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Das gebildete Kochsalz und der überschüssige Alkohol werden durch Schütteln mit Wasser im Scheidetrichter entfernt. Der Ester scheidet sich am Boden als schwach gelb gefärbtes Öl ab; durch mehrmaliges Schütteln mit Äther wird er extrahiert. Seine ätherische Lösung wird 12 Stunden über Kaliumkarbonat getrocknet, alsdann abfiltriert und der Ester im Wasserbade abdestilliert. Das zurückbleibende Öl ist vollkommen chlorfrei und zeigt bei der fraktionierten Destillation im Vakuum den konstanten Siedepunkt von 98° C bei einem Drucke von 11 mm. Das spez. Gewicht ist bei einer Temperatur von 15° C 1,005.

Der Äthylester des Propylamin-N-Sulfochlorphosphins ist eine schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit. Er ist unlöslich in Wasser und in jedem Verhältnisse löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Petroläther. Verdünnte Säuren und Alkalien greifen ihn nicht an.

Verbrennung:

0,1201 g Substanz lieferten 0,1752 g CO_2 und 0,0932 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 39,81 %	39,78 %
H = 8,53 „	8,62 „

Propylamin N-Phosphinsulfid.

$$S = P \begin{cases} NH \cdot C_3 H_7 \\ NH \cdot C_3 H_7 \\ NH \cdot C_3 H_7 \end{cases}$$

Etwas mehr als sechs Moleküle Propylamin (berechnet 10,62 g, angewandt 11,5 g) in 40 g wasserfreiem Äther lässt man unter guter Kühlung zu einem Molekül Phosphorsulfochlorid (5,07 g) in 40 g wasserfreiem Äther hinzutropfen, oder man lässt unter den gleichen Bedingungen vier Moleküle Propylamin (7,1 g) auf ein Molekül Propylamin-N-Sulfochlorphosphin (5,76 g) einwirken. Die Reaktionsprodukte erhitzt man eine Stunde auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rückflusskühler und giesst sie nach genügender Abkühlung in kaltes Wasser. Das Propylamin-N-Phosphinsulfid schwimmt als farbloses Öl auf der Oberfläche des Wassers. Es erstarrt nach halbstündigem Stehen zu einem festen, kompakten Kuchen, der sich aus einem Gewirr von schön ausgebildeten, derben Krystallen zusammensetzt und sich als einheitliche Masse aus dem Gefässe herausnehmen lässt Es ist absolut chlorfrei und wird zur weiteren Reinigung wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Das Propylamin-N-Phosphinsulfid bildet schöne, seideglänzende, lange Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff lösen. Schmelzpunkt 73° C. In kaltem Petroläther ist die Verbindung schwer löslich und lässt sie sich daher aus warmem Petroläther sehr gut

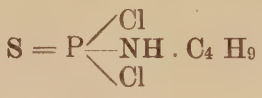
umkrystallisieren. Sie ist unlöslich in Wasser und schmilzt beim Erwärmen mit Wasser zu kleinen Öltropfen; erkaltet das Wasser, so scheidet sich das Propylamin-N-Phosphinsulfid wieder unverändert aus.

Stickstoffbestimmung:

0,1144 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 759 mm und einer Temperatur von 14° C = 16,9 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,72 %	17,35 %

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf salzsaures Isobutylamin.



Man erhitzt in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler durch einen gut schliessenden Korkstopfen verbunden ist, 22 g absolut trockenes salzsaures Isobutylamin mit 68 g Phosphorsulfochlorid. Siedet das Phosphorsulfochlorid genügend, so ist nach sechsstündigem Erhitzen die Reaktion beendet, und man erhält eine dunkelbraune, stark nach Kampfer riechende Flüssigkeit, die im Vakuum destilliert wird. Das Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphin siedet bei 15 mm Druck und einer Temperatur von 123° C. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz ist fast quantitativ. Unter gewöhnlichem Drucke destillierte es unzersetzt bei einer Temperatur von 251° C.

Das Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphin ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von etwas stechendem, aber ausgesprochen kampferartigem Geruche. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform und ist selbst beim Erhitzen mit Wasser vollkommen beständig. Von verdünnten Säuren wird es nicht zersetzt.

Chlorbestimmung:
0,4422 g Substanz ergaben 0,6099 g Ag Cl.

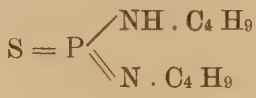
Phosphorbestimmung:
0,4532 g Substanz lieferten 0,2408 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 34,46 %	34,12 %
P = 15,04 „	14,83 „

Das Diparatoluidid des Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphins krystallisert aus warmem absoluten Alkohol in schönen Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Äther. Schmelzpunkt 152° C.

Die tertiäre Verbindung des Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphins — das Isobutylamin-N-Phosphinfulfid — entsteht bei der Einwirkung von vier Molekülen Isobutylamin auf ein Molekül Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphin in ätherischer Lösung. Es krystallisiert aus wasserfreiem, heissen Petroläther, jenach dem Grade der Konzentration, entweder in schön ausgebildeter, monoklinen Krystallen, oder in einem Gewirr von derben, glänzenden, weissen Nadeln. Schmelzpunkt 77° C.

Isobutylsulfophosphazoisobutylamin.



8 g Isobutylamin-N-Phosphinsulfid erhitzt man in einem Kölbchen mit einer kleinen, freien Flamme. Dasselbe schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit, die nach und nach eine intensiv gelbe Farbe annimmt. Bei weiterem vorsichtigen Erhitzen beginnt die Destillation an Isobutylamin, das, sich genügend gekühlt, in der Vorlage ansammelt. Die Abspaltung an Isobutylamin ist beendet, sobald das Destillat 2,2 g beträgt. Der Rückstand im Kölbchen erstarrt zu einem festen, kompakten Kuchen, der sich aus strahlenförmig aneinandergelegten Krystallen zusammensetzt. Derselbe wird in heissem Äther gelöst und die ätherische Lösung filtriert. Aus dem Filtrate scheiden sich alsbald kleine, glänzende Prismen aus, die zur weiteren Reinigung aus heissem Äther wiederholt umkrystallisiert werden. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz beträgt 33 %.

Das Isobutylsulfophosphazoisobutylamin bildet äusserst glänzende, kleine Prismen, die nur schwer löslich in kaltem, relativ leicht löslich jedoch in heissem Äther sind. Schmelzpunkt 148° C. Es löst sich leicht in Alkohol und in Chloroform In kaltem Petroläther ist es so gut, wie unlöslich, von heissem Petroläther wird es nur schwer gelöst.

Phosphorbestimmung:

0,1520 g Substanz lieferten 0,0816 g $Mg_2P_2O_7$.

Schwefelbestimmung:

0,1530 g Substanz ergaben 0,1710 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 15,04 %	14,99 %
S = 15,53 „	15,34 „

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf salzsaures Amylamin.

$$S = P\begin{cases} Cl \\ NH.C_5H_{11} \\ Cl \end{cases}$$

In gleicher Weise, wie die niederen Homologen wird auch das Amylamin-N-Sulfochlorphosphin durch Erhitzen von salzsaurem Amylamin und zwar von 24,6 g in einem Kolben mit Rückflusskühler mit 68 g Phosphorsulfochlorid erhalten. Nach sechsstündigem Erhitzen ist sämtliches salzsaures Salz in Reaktion mit dem Phosphorsulfochlorid getreten, und es resultiert als Endprodukt eine dunkelbraune Flüssigkeit, die im Vakuum destilliert wird. Sobald das überschüssige Phosphorsulfochlorid abdestilliert ist, geht konstant eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit in die Vorlage über, die, wiederholt destilliert, den konstanten Siedepunkt von 140° C unter einem Drucke von 16 mm hat. Der Rückstand an harzigen Zersetzungsprodukten im Fraktionskolben ist nur unbedeutend.

Das Amylamin-N-Sulfochlorphosphin ist eine wasserhelle, mit der Zeit sich schwach gelb färbende

Flüssigkeit, von stechendem Geruche. Beim Erwärmen riecht es stark nach Kampfer. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol.

Chlorbestimmung:

0,2400 g Substanz lieferten 0,3111 g Ag Cl.

Phosphorbestimmung:

0,2348 g Substanz ergaben 0,1194 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 32,27 %	32,06 %
P = 14,09 „	14,20 „

Einwirkung von p. Toluidin auf Amylamin-N-Sulfochlorphosphin.

$$S = P\begin{cases} NH \cdot C_6 H_4 \cdot CH_3 \\ NH \cdot C_5 H_{11} \\ NH \cdot C_6 H_4 \cdot CH_3 \end{cases}$$

Vier Moleküle Paratoluidin (12,84 g) werden in einem Kolben mit Rückflusskühler mit einem Molekül Amylamin-N-Sulfochlorphosphin (6,6 g) in 60 g wasserfreiem Äther eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildet sich eine feste, kompakte Masse, aus der das salzsaure und das überschüssige Paratoluidin mit lauwarmem Wasser und stark verdünnter Salzsäure ausgewaschen wird. Der chlorfreie Rückstand wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Das Amylamindiparatoluidin-N-Phosphinsulfid bildet eine kompakte, weisse, sich aus einzelnen Krystallen zusammensetzende Masse. Schmelzpunkt 129° C. Es

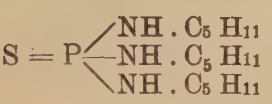
ist leicht löslich in Alkohol und in Äther, unlöslich in Wasser und Xylol.

Stickstoffbestimmung:

0,2132 g Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 767 mm und einer Temperatur von 18° C. gleich 21,6 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,63 %	11,81 %.

Amylamin-N-Phosphinsulfid.



Eine Lösung von etwas mehr als sechs Molekülen Amylamin (berechnet 15,66 g, angewandt 16,1 g) in 40 g wasserfreiem Äther wird unter starker Abkühlung zu einem Molekül Phosphorsulfochlorid (5,1 g) in 40 g wasserfreien Äther hinzugetropft. Das Reaktionsprodukt wird zur Vervollständigung der Reaktion im Wasserbade eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt und nach genügender Abkühlung mit Wasser gründlich durchgeschüttelt. Das Amylamin-N-Phosphinsulfid schwimmt auf der Oberfläche des Wassers als farbloses Öl. Es wird durch Schütteln mit Äther im Scheidetrichter extrahiert und der ätherische Auszug zwölf Stunden über Kaliumkarbonat getrocknet, alsdann filtriert und der Äther im Wasserbade abdestilliert. Das im Kolben zurückbleibende Amylamin-N-Phosphinsulfid ist vollkommen chlorfrei.

Es bildet eine dicke, gelblich gefärbte Flüssigkeit mit ständiger Neigung zum Krystallisieren. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther.

Stickstoffbestimmung:

0,2130 g Substanz lieferten bei einem Barometerstande von 761 mm und einer Temperatur von 15° C. gleich 24,6 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,08 %	13,54 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock im Juli 1901 begonnen und im September 1902 beendet.

Angeregt zu den Untersuchungen wurde ich von meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, der mir auch während der ganzen Dauer der Untersuchungen mit seiner anerkannten Liebenswürdigkeit zur Seite stand. Es sei mir daher gestattet, ihm auch an dieser Stelle meinen tiefempfundenen Dank auszusprechen.